

LE DÉPLACEMENT DES SESQUIOXYDES ET DE L'ARGILE DANS LE SOL

LA réduction ou la perte de composés du fer qui intervient dans la formation des sols à gley est indiquée par la prédominance de couleurs grises dans le profil.

De même, d'après l'aspect du profil, il peut sembler évident qu'aucune réduction de ce genre n'a lieu dans le processus de podzolisation. Toutefois, des travaux récents ont montré que cette dernière supposition pouvait être inexacte et bien que la plupart des sols podzoliques soient par nature bien drainés, la réduction des composés ferriques peut jouer un rôle important dans leur formation.

par C. BLOOMFIELD

*Service de Pedologie
Station Expérimentale
de Rothamsted
Harpenden Herts*

Gleyification

LES premières études de laboratoire sur le processus de gleyification semblent avoir été effectuées par HALVORSON et STARKEY (1927). Ils ont mis en évidence que, lorsqu'une terre ou une culture d'*Escherichia coli* ou de sporogènes de *Clostridium* était inoculée à une solution de sucre, la fermentation qui en résultait provoquait la dissolution et la réduction de l'oxyde ferrique.

ROBINSON (1930) a étudié les dissolutions provoquées dans un sol par saturation d'eau. En l'absence de matières organiques, la solubilité du fer, du magnésium, du calcium et du manganèse n'augmente pas. Des solutions de sol de marais anciens et récents ne contiennent pas de concentrations particulièrement fortes de fer ou de manganèse, sans doute en

raison de l'élimination de ces derniers par lessivage, mais leurs concentrations dans les eaux de marais sont sensiblement plus fortes que dans les eaux de drainage ordinaires. Une submersion prolongée entraîne une sensible augmentation de la quantité de potassium et de sodium dissous, mais la concentration de l'aluminium dissous ne change pas de façon significative. Cette stabilité relative de l'aluminium a également été constatée par BETREMIEUX (1951); GASSER et BLOOMFIELD (en cours d'impression) ont trouvé que le phosphate d'aluminium n'était pratiquement pas affecté par l'action de graminées en fermentation.

L'action du sucre en fermentation a été utilisée par ALLISON et SCARSETH (1942)

THE MOVEMENT OF SESQUIOXIDES AND CLAY IN THE SOIL

THAT reduction or loss of iron compounds is involved in the formation of gley soils is indicated by the predominance of grey colours in the profile. Similarly from the appearance of the profile, it might be considered obvious that no such reduction is involved in the process of podzolization. However, recent work has indicated that the latter supposition may not be correct and that despite the freely drained nature of most podzolic soils, reduction of ferric compounds may indeed play an important part in the process.

*by C. BLOOMFIELD
Pedology Department
Rothamsted
Experimental Station
Harpenden, Herts.*

Gley Formation

THE first laboratory study of the gleying process seems to have been made by HALVORSON and STARKEY (1927) who found that when a sugar solution is inoculated with soil, or cultures of Escherichia coli or clostridium sporogenes, the resulting fermentation caused solution and reduction of ferric oxide.

ROBINSON (1930) studied the solution effects induced in a soil by waterlogging. In the absence of organic matter the solubilities of iron, magnesium, calcium and manganese were not increased. Soil solutions from old and recent bogs did not contain particularly high concentrations of iron or manganese, presumably owing to their removal by

leaching, but their concentrations in bog waters were considerably higher than in ordinary drainage waters. Prolonged submersion caused considerable increases in the amounts of dissolved potassium and sodium, but the concentration of dissolved aluminium did not change significantly. This comparative stability of aluminium has also been noted by BÉTREMIÉUX (1951). GASSER and BLOOMFIELD (in press), have found aluminium phosphate to be virtually unaffected by fermenting grass.

The action of fermenting sugar has been used by ALLISON and SCARSETH (1942) to remove ferric oxide from soil material. These authors draw attention to the probable con-

pour déplacer l'oxyde ferrique d'un sol. Ces auteurs ont signalé l'existence probable d'une relation entre ce processus et les processus de gleyification et de podzolisation.

ROBERTS (1947) a examiné près de 250 micro-organismes et a trouvé que seules certaines variétés de « *B. polymyxa* » étaient capables de dissoudre l'oxyde ferrique.

Plus récemment (1954) BROMFIELD a trouvé que le *B. polymyxa* n'était pas aussi exceptionnel, parmi les micro-organismes du sol, que le laisserait supposer les résultats obtenus par ROBERTS. Il est possible que les milieux de culture utilisés par ROBERTS aient été trop spécifiques.

BETREMIEUX (1951) a effectué une vaste étude sur la mise en solution des oxydes de fer et de manganèse sous l'action du sucre en fermentation et de diverses autres matières organiques. En général, le manganèse est plus facilement mobilisé et moins facilement précipité que le fer lors de la réoxydation.

BLOOMFIELD (1949) a étudié la dissolution du fer dans des conditions analogues aux conditions des expériences effectuées par ALLISON et SCARSETH et, par la suite (1951) il a utilisé diverses formes de débris végétaux à la place de sucre comme source d'énergie. Ces expériences ont montré que l'humus brut et la tourbe ne provoquaient pratiquement aucune dissolution d'oxyde ferrique, en revanche, les graminées ou les feuilles d'arbres en fermentation, soit vertes, soit flétries, étaient très actives.

Les sucres en fermentation se caractérisent notamment par l'acidité élevée qui se développe pendant la réaction; ALLISON et SCARSETH ont signalé des valeurs du pH aussi basses que 3; c'est pourquoi une comparaison trop rigide avec le processus naturel serait peu justifiée. Dans les fermentations de graminées, le pH tombe à 5 environ, ce qui est, de façon générale, la valeur la plus basse que l'on puisse rencontrer normalement dans les sols à gley de la zone tempérée.

Au cours de ces travaux, il a été trouvé que les graminées qui avaient subi une fermentation anaérobie donnaient un extrait capable de réduire très rapidement les sels ferriques solubles. L'importance de la dissolution-réduction de l'oxyde ferrique obtenue au cours des expériences de fermentation s'est révélée très inférieure à ce qui aurait dû correspondre au pouvoir de réduction des extraits de fermentation (fig. 1). Il s'en suit que, dans les fermentations de graminées, l'importance de la réduction doit finalement être déterminée à l'aide d'un facteur autre que le pouvoir réducteur de l'extrait. C'est pourquoi, dans l'ensemble du processus de mise en solution et de réduction de l'oxyde ferrique, le facteur déterminant le taux de transformation est sans doute la solution initiale d'oxyde.

Le traitement d'une suspension de sol avec une solution fermentée de graminées dans

des conditions d'anaérobiose et de stérilité a également permis d'obtenir une mise en solution et une réduction d'oxyde ferrique. Dans ces conditions, l'ampleur de la réaction est plus faible que dans les expériences de fermentation, mais le résultat reste cependant appréciable. Les résultats obtenus dans ces expériences sont illustrés par la figure 2, qui fait apparaître qu'une élévation de pH du mélange de réaction de 4,4 (c'est-à-dire le pH de l'extrait de graminées fermentées initial) à 8,1 n'a pratiquement aucun effet sur le processus. La figure 2 montre également que comme dans l'expérience de fermentation (fig. 1) la quantité totale de fer dissous est

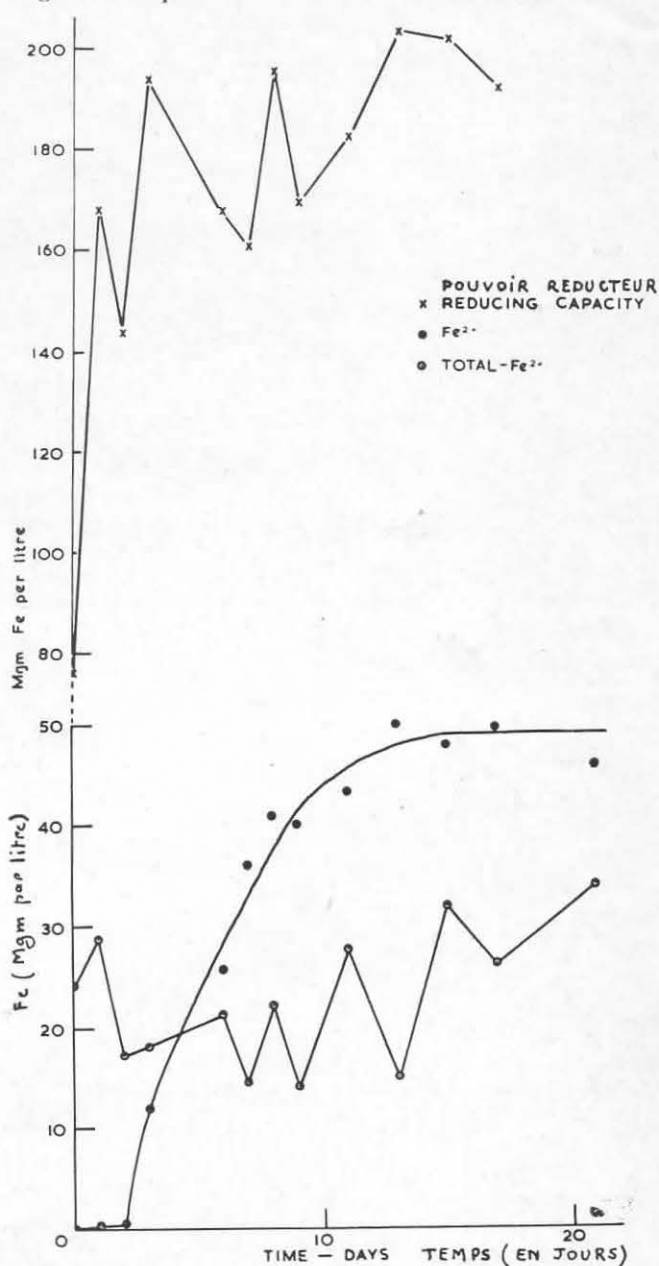


FIGURE 1

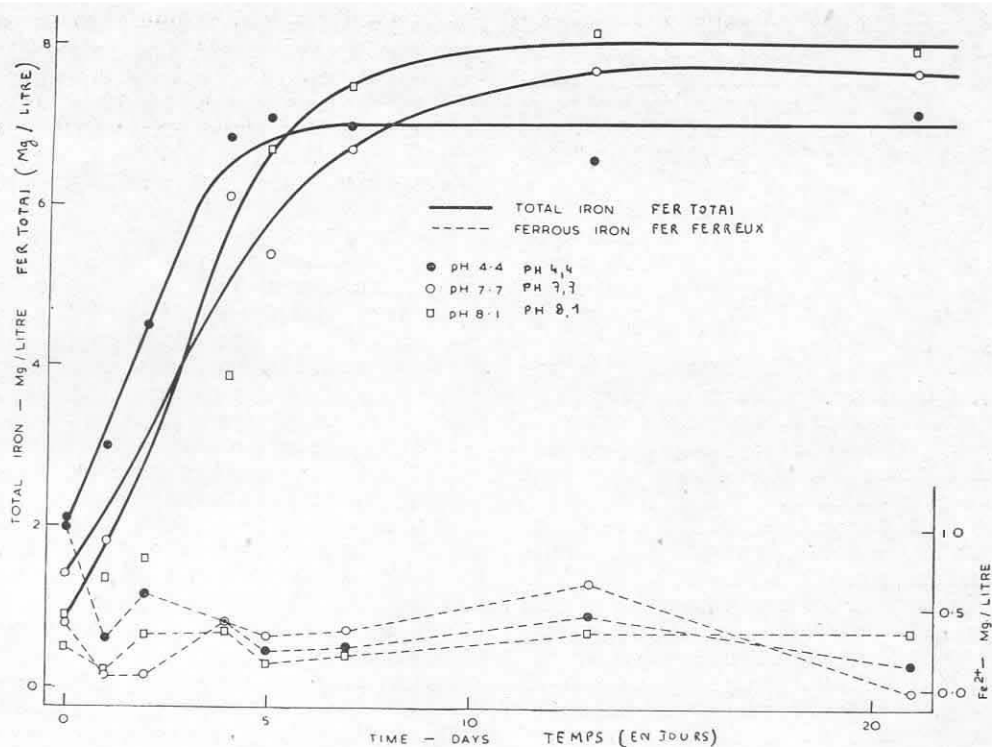


FIGURE 2

nection between this process and those of gleying and podzolization.

ROBERTS (1947) examined some 250 micro-organisms and found that only certain strains of *B. polymyxa* were capable of dissolving ferric oxide. More recently BROMFIELD (1954) has found that *B. polymyxa* is not as unique among soil micro-organisms as ROBERTS' results would suggest. Possibly the media used by ROBERTS were too specific.

BETREMIEUX (1951) has made an extensive study of the solution of iron and manganese oxides by the action of fermenting sugar and various other forms of organic matter. In general, manganese was more readily mobilized, and less readily precipitated on reoxidation than was iron.

BLOOMFIELD (1949) studied the solution of iron under conditions similar to those used by ALLISON and SCARSETH, and later (1951) used various forms of plant debris in place of sugar as the source of energy. In these experiments it was found that while a raw humus and a peat gave virtually no solution of ferric oxide, fermenting grass or tree leaves, both green and withered, were quite active.

A feature of the sugar fermentations is the high acidity developed during the reaction, pH values as low as 3 having been reported (ALLISON and SCARSETH); because of this it is hardly justifiable to draw too rigid a comparison with the natural process. In grass

fermentations the pH falls to about 5, which is roughly the lowest value normally encountered in gley soils in the temperate zone.

In the course of this work it was found that grass fermented anaerobically gives an extract which will reduce soluble ferric salts very rapidly. The extent of the solution-reduction of ferric oxide achieved in the fermentation experiments was found to be very much less than would be required to satisfy the reducing capacity of the fermentation extracts (Figure 1). It follows that in the grass fermentations the extent of the reduction must be ultimately determined by some factor other than the reducing properties of the extract. In the overall process of solution and reduction of ferric oxide, therefore, the rate-determining stage is probably the initial solution of the oxide.

Treatment of a soil suspension with a fermented grass solution under sterile and anaerobic conditions was also found to result in solution and reduction of ferric oxide. Although under these conditions the extent of the reaction is smaller than in the fermentation experiments, nevertheless the effect is not inconsiderable. The results obtained in such experiments are illustrated in Figure 2, from which it can be seen that raising the pH of the reaction mixture from 4.4, i. e. the pH of the original fermented grass extract, to 8.1 has virtually no effect on the process. Figure 2, also shows that as in the fermentation experiment (Figure 1), the total amount

plus élevée que le fer ferreux déterminé à l'aide de 2,2' dipyridyle. Toutefois, malgré la faible teneur apparente en composé ferreux tout comme dans les fermentations, le pouvoir réducteur de l'extrait sur le Fe^{3+} était au cours de toute l'expérience cinq à six fois plus élevé que la quantité totale de fer dissous, ce qui donne à penser que le fer dissous est présent en grande partie sous la forme soit d'un complexe ferrique stable à l'action réductrice de l'extrait de graminées, soit d'un complexe ferreux d'une stabilité plus grande que le dipyridyle ferreux.

D'après les résultats de travaux plus récents, cette dernière supposition est plus vraisemblablement la bonne. La petite quantité Fe^{2+} qui réagit avec le dipyridyle provient donc probablement d'une dissociation du « complexe graminées ».

BROMFIELD a examiné (1954) les surfaces gleyifiées d'éléments structurels d'une argile lourde que l'on trouve près de Preston (Lancashire). Lorsqu'un échantillon pris à une profondeur de 2 pieds est inoculé à un milieu de sucrose contenant de l'hydroxyde ferreux, il se produit un développement bactérien et une réduction du Fe^{3+} , tandis qu'un échantillon pris à 10 pieds ne donne lieu ni à un développement bactérien ni à une réduction de Fe^{3+} . Comme le degré de gleyification n'était pas plus faible à 10 pieds qu'à un niveau plus élevé du profil, il ne semble pas que la gleyification soit nécessairement d'origine microbiologique. Plus près de la surface où des matières organiques sont à la disposition des micro-organismes, il est probable que l'action de ces derniers s'ajoute à l'action purement chimique de gleyification.

Une recherche sur la nature des solutions ferreuses obtenues à l'aide de fermentations de graminées a montré qu'une partie du fer présent se trouvait sous la forme d'un composé très stable, tandis que le reste, soit près de 80 % du total, se présentait sous la forme d'un complexe beaucoup moins stable. La partie la moins stable précipite lorsqu'elle est exposée à l'air atmosphérique, ou lorsque le pH de la solution augmente, mais la partie la plus stable ne précipite pas, même après une exposition prolongée à l'air à pH 9.

Au cours d'un essai visant à mettre au point une méthode sûre d'évaluation de la teneur en composés ferreux de sols à gley, il est apparu que si l'oxyde ferrique était traité par une solution de sulfate ferreux, du fer ferreux subissait une « sorption » sur l'oxyde. A l'exception du cas où l'oxygène est rigoureusement exclu du système, le Fe^{2+} ainsi fixé est facilement oxydé ; l'oxygène dissous dans l'eau distillée ordinaire suffit à permettre cette oxydation.

L'influence de la saturation en eau des sols sur le phosphore qu'il contient a été étudiée par PAUL et DE LONG (1949), en rapport avec la nutrition de la canne à sucre dans

des sols sous jachère inondée de Guinée Britannique. Ces sols ont une faible teneur en phosphore, mais les engrais phosphatés n'ont pas d'influence sur les récoltes qui y sont obtenues. Les expériences ont porté sur des sols inondés sous drainage libre mais lent et dans des conditions de stagnation ; dans chaque cas, on a utilisé pour réaliser ces expériences un milieu d'inondation constitué soit par de l'eau, soit par une solution à 1 % de glucose. Dans des conditions de drainage libre, le milieu d'inondation n'étant constitué que par de l'eau, une légère augmentation du pH s'est produite ; une baisse sensible du pH a suivi l'inondation par une solution de glucose. Une migration descendante du phosphore facilement soluble (0,002 N acide sulfurique) a eu lieu dans les deux cas, le phénomène étant plus accentué avec la solution de glucose. Dans les conditions de stagnation, les modifications du pH ont été moins sensibles. Aucune migration de phosphore inorganique n'a été constatée, mais une accumulation appréciable de phosphore organique s'est produite.

Le séchage à l'air a entraîné une diminution de la concentration de phosphore organique extractible dans le sol inondé, mais même dans ces conditions, le taux de concentration pour le sol séché est resté plus élevé que le taux de concentration dans le sol initial non inondé. La perte en phosphore facilement soluble augmente proportionnellement à la durée de l'inondation ; elle a été très prononcée dans le cas de l'inondation avec la solution de glucose.

La conclusion des auteurs est que la dissolution de l'oxyde ferrique pendant l'inondation a pour effet une mobilisation du phosphore. Lorsque le sol est séché, l'oxydation des composés ferreux a pour résultat une précipitation de l'oxyde ferrique hydraté possédant un grand pouvoir fixateur sur le phosphore et entraîne ainsi une diminution de la quantité de phosphate facilement soluble.

L'addition d'hydroxyde de calcium saturé n'a empêché que dans une faible mesure la perte en phosphore disponible du sol. La fixation d'un phosphate ajouté a été plus importante dans le sol inondé que dans le sol normal, même lorsque le premier avait été séché à l'air.

GASSER et BLOOMFIELD (en cours d'impression), utilisant des graminées en fermentation comme source d'énergie, ont étudié les effets de la gleyification sur divers phosphates. Ils ont constaté que le phosphate d'aluminium était pratiquement inerte. Par contre, les phosphates de calcium étaient fortement attaqués, mais, dans l'état de nos connaissances, il est difficile de dire dans quelle mesure on peut attribuer ce résultat à la diminution du pH qui se produit pendant la fermentation.

Avec un phosphate ferrique basique (ob-

of iron dissolved exceeds the ferrous iron, as determined with 2,2'-dipyridyl. However, despite the low apparent ferrous content, just as in the fermentations, the capacity of the extract to reduce Fe^{3+} exceeded the total iron dissolved by a factor of 5-6 throughout the whole of the experiment. This suggests that the dissolved iron is largely present either as a ferric complex which is stable to the reducing action of the grass extract, or as a ferrous complex of greater stability than ferrous dipyridyl. By analogy with the results of later work the latter supposition is most probably correct; the small amount of Fe^{2+} reacting with dipyridyl thus probably arises from dissociation of the « grass complex ».

BROMFIELD (1954) has examined the gleyed surfaces of structural elements of a heavy clay near Preston, Lancashire. When a sucrose medium containing ferric hydroxide was inoculated with material from a depth of 2 feet, bacterial growth and reduction of Fe^{3+} were observed, but samples from 10 feet gave neither growth nor reduction. Since the degree of gleying appeared to be no less at 10 feet than further up the profile, it is suggested that gley formation is not necessarily microbiological in origin. Nearer the surface, where organic matter is available to micro-organisms, presumably these supplement the purely chemical gleying action.

An investigation of the nature of the ferrous solutions obtained by grass fermentation showed that the iron is present in part as a very stable complex, while the remainder, some 80 per cent of the total, is present in a considerably less stable complex form. The least stable fraction is precipitated on exposure to the atmosphere, or by raising the pH of the solution, but the more stable fraction is not precipitated even after prolonged exposure to air at pH 9.

In the course of an attempt to develop a reliable method for the estimation of the ferrous iron content of gley soils, it was found that if ferric oxide is treated with a solution of ferrous sulphate, ferrous iron is sorbed on the oxide. Unless oxygen is rigorously excluded from the system, the sorbed Fe^{2+} is readily oxidised; the oxygen dissolved in ordinary distilled water is sufficient to permit this oxidation.

The effect of waterlogging on soil phosphorus has been studied by PAUL and DELONG (1949) with reference to sugar cane nutrition in flood fallowed soils in British Guiana. These soils are of low phosphorus content, but crops grown on them fail to respond to phosphate fertilisers. In the experiments soils were subjected to flooding under conditions of slow free-drainage and of stagnation; the process was carried out in each case using both water and 1 per cent glucose solution as the flooding media. Under free drainage a

slight increase in pH occurred with water flooding; a marked decrease in pH resulted from glucose flooding. Downward movement of easily soluble phosphorus (0.002 N sulphuric acid) took place in both cases, the effect being greater with the glucose solution. Under stagnant conditions the pH changes were less marked. No movement of inorganic phosphorus was noted, but there was considerable accumulation of organic phosphorus.

The concentration of extractable organic phosphorus in the flooded soil was decreased by air-drying, but even so the value for the dried soil was higher than that for the original unflooded material. Loss of readily soluble inorganic phosphorus increased in proportion to the duration of flooding and was very high in the glucose system.

The authors conclude that solution of ferric oxide in the flooding stage results in mobilization of phosphorus. When the soil is dried oxidation of the ferrous compounds results in precipitation of hydrated ferric oxide of high phosphorus-fixing capacity and so leads to a decrease in the amount of readily soluble phosphate.

Addition of saturated calcium hydroxide had only a small effect in preventing loss of available phosphorus from the soil. Fixation of applied phosphate was much greater in flooded than in normal soil, even when the former had been air-dried.

GASSER and BLOOMFIELD (in press), using fermenting grass as the source of energy, have investigated the effect of gleying on a variety of phosphates. It was found that aluminium phosphate was virtually inert. Calcium phosphates were strongly attacked, but at this stage it is not certain to what extent the effect should be attributed to the low pH values developed during the fermentation.

With a basic ferric phosphate (made by treating hydrous ferric oxide with ammonium phosphate), the results illustrated in Figure 3 were obtained. It can be seen that throughout the induction period, which lasts some 4-5 days, equivalently more phosphorus than iron is mobilized. The excess of phosphorus over iron, however, is approximately the same in the fermentation and the water blank. This suggests that the basic ferric phosphate is hydrolysed to some extent. The dried grass used in this work was the same as that used in earlier work (BLOOMFIELD, 1951), in which it was found that water extracts of the grass have appreciable iron-reducing properties; probably this accounts in part for the solution of the phosphates taking place during the induction periods. During the logarithmic phase, the concentration of dissolved phosphorus exceeds that of the iron until after some 12 days the curves cross, and thenceforward the iron is in excess of the phosphorus. Because of its method of preparation,

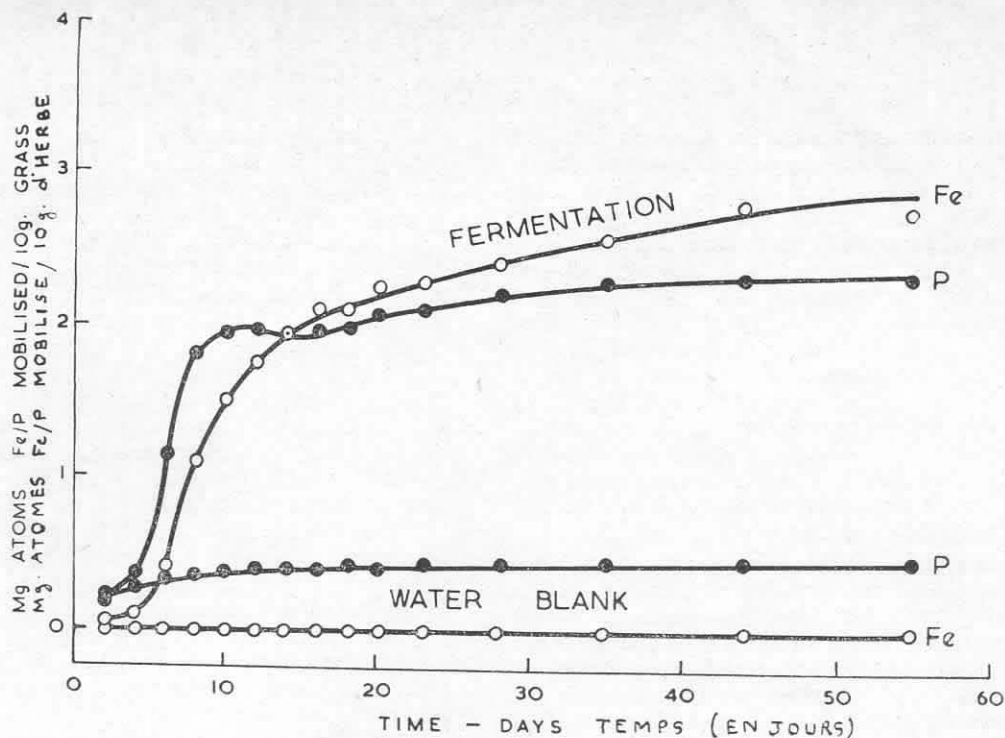


FIGURE 3 (1)

tenu par traitement d'oxyde ferrique hydraté avec du phosphate d'ammonium), on a obtenu les résultats représentés à la Figure 3. Il apparaît que pendant toute la phase d'induction, qui dure environ quatre à cinq jours, la quantité de phosphore mobilisé est relativement plus grande que la quantité de fer. Toutefois, l'excédent de phosphore sur le fer est approximativement le même dans l'essai avec produits de fermentation et dans l'essai à l'eau distillée, ce qui suggère que le phosphate ferrique basique est dans une certaine mesure hydrolysé. Les graminées séchées utilisées pour ces travaux étaient identiques à celles qui avaient été utilisées dans des travaux antérieurs (BLOOMFIELD, 1951) où l'on avait montré que des extraits aqueux de ces graminées avaient des propriétés réductrices appréciables à l'égard du fer ; c'est sans doute ce qui explique en partie que la dissolution des phosphates ait eu lieu pendant les phases d'induction. Au cours de la phase logarithmique, la concentration du phosphore dissous est plus élevée que celle du fer ; après douze jours environ, les courbes se croisent et dès lors il y a plus de fer que de phosphore. Il faut s'attendre à ce que la concentration du phosphate fixé (2) sur les différentes particules d'oxyde hydraté soit, en raison de sa préparation, plus grande à la surface. Au fur et à mesure de la mise en solution, les surfaces les moins riches en phosphate seront découvertes, et il est vraisemblable qu'une certaine sorption du phosphate se produira à nouveau.

Avec le phosphate ferrique hydraté, obtenu par précipitation à pH 2,5 par addition d'am-

moniaque à une solution contenant du chlorure ferrique et du phosphate acide monopotassique, aucune phase d'induction appréciable n'a été observée. La Figure 4 (*) montre que, pendant toute l'expérience, la quantité de phosphate libéré est supérieure à la quantité de fer dissous. Ce phénomène s'explique peut-être par la sorption préférentielle des produits de la réaction ferro-organique sur l'élément solide non dissous, qui sera étudiée ultérieurement.

Lorsque les solutions de phosphate ferreux dans les liquides de fermentation sont soumises à l'oxydation atmosphérique, le fer précipite en plus grande quantité que le phosphore. De notables quantités de phosphore restent en solution après oxydation prolongée (quatre-vingt-dix jours), ce qui concorde avec les observations de PAUL et DE LONG sur les pertes en phosphore du sol.

KERESZTENY (1935) a procédé à des recherches analogues ; ses expériences s'apparentent à celles de PAUL et DE LONG, en ce qu'il utilise des rapports eau-sol plus faibles que ceux qu'ont utilisés GASSER et BLOOMFIELD. Il a été constaté que le traitement anaérobie provoquait une augmentation de la quantité de phosphore soluble dans l'acide, tandis que la quantité de phosphore soluble dans l'eau diminuait.

Un point très intéressant et qui mérite une étude plus approfondie, c'est que KERESZTENY ait trouvé que, dans les essais de NEUBAUER, les jeunes plants de seigle ne pouvaient pas utiliser le phosphore dissous dans des conditions anaérobies.

(1) Water Blank : essai à l'eau distillée.

(2) « Sorbed » dans le texte anglais original.

(*) Lire : diamètre de 70 à 100 « Mesh » et non de 70 à 200, c'est-à-dire : passant au tamis de 70 à 100.

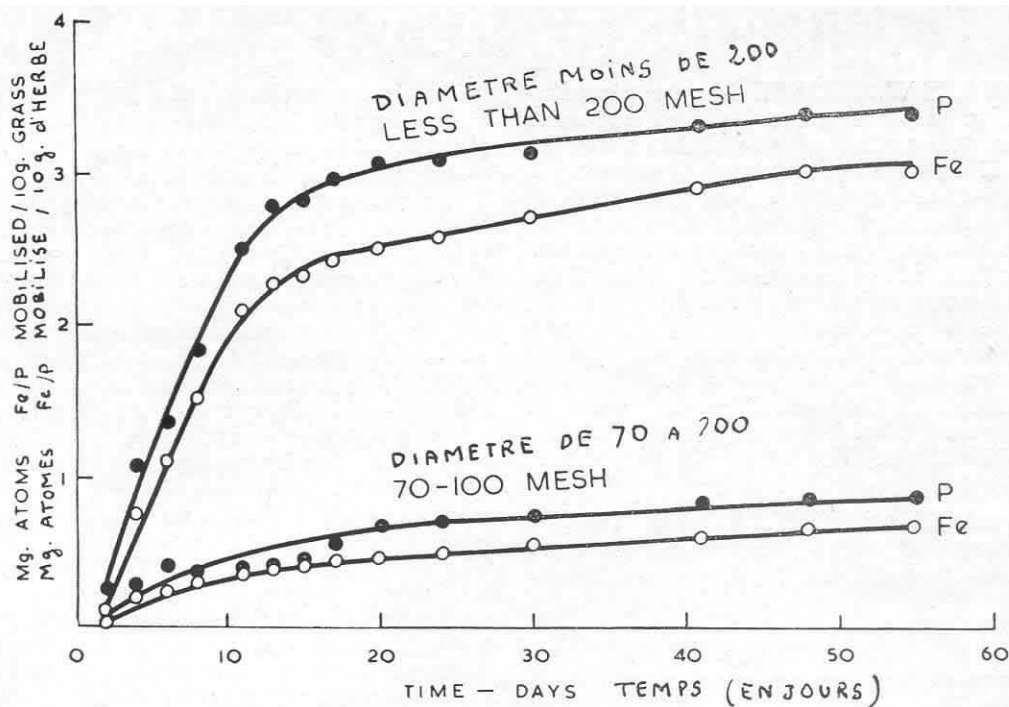


FIGURE 4 (*)

it is to be expected that the concentration of sorbed phosphate on the individual particles of hydrous oxide would be greatest on the surface. As solution proceeds, therefore, surfaces less rich in phosphate would be exposed, and presumably a certain amount of resorption of phosphate would occur.

With ferric hydroxy phosphate, precipitated at pH 2.5 by addition of ammonia to a solution containing ferric chloride and potassium dihydrogen phosphate, no appreciable induction period was observed. It can be seen from Figure 4 that throughout the experiment the amount of phosphate liberated exceeded the dissolved iron. Preferential sorption of the ferrous-organic reaction products on the undissolved solid, which is discussed later, is a possible explanation of this phenomenon.

When the ferrous phosphate fermentation solutions were submitted to atmospheric oxida-

tion, more iron than phosphorus was precipitated. Appreciable amounts of phosphorus remained in solution after prolonged oxidation (90 days), which is in agreement with the observation of PAUL and DELONG on the loss of phosphorus from the soil.

Keresztény (1935) carried out similar investigations; his experimental details resembled those of PAUL and DELONG in that he used much lower water soil ratios than did GASSER and BLOOMFIELD. Anaerobic treatment was found to increase the acid-soluble phosphorus, although the amount of water-soluble phosphorus was found to decrease. A point of great interest, and one deserving further study, is that Keresztény found that in Neubauer tests rye seedlings were unable to utilise the phosphorus dissolved under anaerobic conditions.

Podzolization

E. W. RUSSELL (1950) has reviewed the present state of our knowledge of the processes involved in podzol formation. With respect to the mobilization of sesquioxides leading to the formation of the A_2 horizon, two theories are current. Perhaps the most popular view is that sesquioxides are transported in sol form under the stabilizing

influence of colloidal « humus » derived from the A_0 horizon. The alternative view is that the sesquioxides are dissolved by the action of carboxylic acids and transported in true solution (HALVORSEN AND STARKEY 1927; JONES AND WILCOX, 1929; GALLAGHER, 1942). HALVORSEN and STARKEY suggested that reprecipitation of sesquioxides in the B horizon may be caused by the assimilation of organic ligands by microbial action.

(*) Mesh : Mesh (B.S.S.).

Podzolisation

EN 1950, E.W. RUSSEL fit une récapitulation de nos connaissances actuelles sur les processus de formation des podzols. Il existe deux théories courantes sur la mobilisation des sesquioxydes qui conduit à la formation de l'horizon A₂. L'opinion qui est peut-être la plus répandue est que les sesquioxydes sont transportés en solution colloïdale sous l'influence stabilisatrice de « l'humus » colloïdal provenant de l'horizon A₀. D'après l'autre théorie, les sesquioxydes seraient dissous par action d'acides carboxyliques et transportés sous forme de solution vraie (HALVORSEN et STARKEY, 1927 ; JONES et WILCO, 1929 ; GALLAGHER, 1942).

HALVORSEN et STARKEY ont suggéré que la réprécipitation des sesquioxydes dans l'horizon B pouvait avoir pour cause l'assi-

milation des liants organiques (*) sous l'action microbienne. Cette supposition permet difficilement d'expliquer l'existence d'une limite relativement nette entre les horizons A₂ et B.

En étudiant les propriétés des produits du lessivage de divers conifères et feuillus (BROMFIELD, 1952), on a vu que ces produits pouvaient être les agents d'une dissolution assez importante des sesquioxydes du sol, le fer ferrique étant réduit durant ce processus. Une élévation du pH des extraits de 7 à 7,5 et une aération ont pour effet de diminuer en même temps l'importance de la mise en solution et celle de la réduction, mais, en général, le résultat reste appréciable même dans les conditions les plus défavorables. La sensibilité au pH et à l'aération varie largement suivant les espèces.

SCHNITZER et DE LONG (1952) ont constaté sur le terrain que les produits du lessivage par la pluie de feuilles en décomposition possédaient des propriétés semblables ; il est donc peu douteux que ces produits de lessivage jouent finalement un certain rôle dans la formation de l'horizon A₂.

Les résultats caractéristiques de l'action des aiguilles de pin d'Ecosse sur des oxydes ferriques et d'aluminium précipités simultanément sont représentés dans la Figure 5.

La Figure montre que l'importance de la mise en solution est plus faible lorsque le pH est plus élevé et que ce phénomène est plus prononcé en milieu aérobie. En milieu anaérobie, une élévation du pH à environ 7 n'entraîne pas une diminution très marquée de la mise en solution ; le processus ne dépend donc manifestement pas de la concentration en ions hydrogènes. Il est surprenant que la présence d'oxygène ait, pour le pH le plus élevé, une action inhibitrice aussi marquée sur la mise en solution de l'aluminium ; les oxydes ayant été préparés par précipitation simultanée, il est possible que la mise en solution d'une plus petite quantité d'oxyde ferrique conduise à exposer à l'action de l'extrait une plus petite surface d'alumine.

Bien que l'ampleur de la mise en solution soit notablement réduite à pH 7, elle est néanmoins appréciable. Dans tous les cas, le fer ferreux est facilement mis en évidence avec du dipyridyle.

Comme dans les expériences de fermentation de graminées, bien que le pouvoir réducteur résiduel des extraits fût très supérieur à la quantité totale de fer dissous, ce dernier se trouvait en quantités beaucoup plus grandes que le fer ferreux réagissant au dipyridyle.

Il est possible que la formation de complexes ferro-organiques trop stables pour réagir complètement avec le dipyridyle en soit la

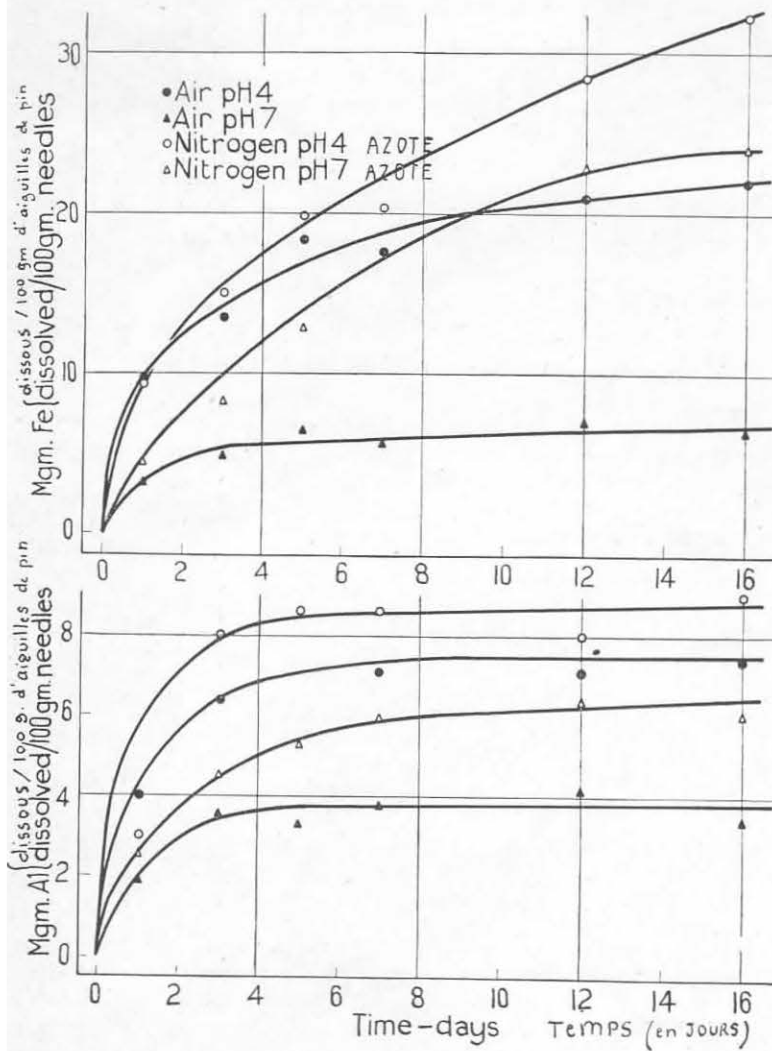


FIGURE 5

(*) Ligands dans le texte anglais : fraction organique du complexe ferro-organique. (Note de l'auteur.)

On this assumption it would be difficult to explain the relatively sharp boundary between the A₂ and B horizons.

In studying the properties of leachates of various coniferous and broadleaved trees (BLOOMFIELD, 1952) it was found that relatively extensive solution of soil sesquioxides may be caused by their agency, ferric iron being reduced in the process. Raising the pH of the extracts to 7-7.5, and aeration, both decrease the extent of solution and reduction, but in general under the most adverse conditions the effect is appreciable. Sensitivity to pH and to aeration varies considerably from species to species.

SCHNITZER and DELONG (1952) have found that similar properties are possessed by leachates produced in the field from decomposing leaves by natural rainfall, so that there can be little doubt that such leachates play at least some part in the formation of the A₂ horizon.

Typical results obtained with Scots pine on coprecipitated ferric and aluminium oxides are shown in Figure 5. The figure shows that the extent of solution is decreased when the pH is increased, and that this effect is most pronounced under aerobic conditions. In the anaerobic system raising the pH to c. 7 does not cause a very marked decrease in the extent of solution, so that the process is obviously not governed by the hydrogen ion concentration. It is surprising that the presence of oxygen at the higher pH should have

such a marked inhibitory effect on the solution of aluminium; possibly, since the oxides were prepared by precipitation together, the solution of a smaller amount of ferric oxide leads to the exposure of a smaller surface of alumina to the action of the extract.

Although the extent of solution is reduced considerably at pH 7, nevertheless it is still appreciable. Ferrous iron was readily detected with dipyrldyl in all cases.

As in the grass fermentation experiments, although the residual reducing capacity of the extracts greatly exceeded the total dissolved iron, the latter exceeded the dipyrldyl-reactive ferrous iron by a considerable factor. That this may be due to the formation of ferrous organic complexes too stable to react completely with dipyrldyl was shown in the following manner. Equal volumes of a Scots pine needle extract were treated with increasing volumes of ferrous sulphate solution and the apparent ferrous content determined with dipyrldyl in the usual manner, a) immediately, b) after standing 24 hours before addition of dipyrldyl, and c) after 24 hours standing both before and after addition of dipyrldyl. The results are illustrated in Figure 6. Theoretical recovery of Fe²⁺ was obtained for a), and the lowest recovery in the case of b); c) gave values intermediate between a) and b). Curves a) and b) show that the pine extract is capable of forming very stable Fe²⁺ complexes, while curve c) illustrates the attainment of equilibrium between the dipyrldyl and the pine complexes.

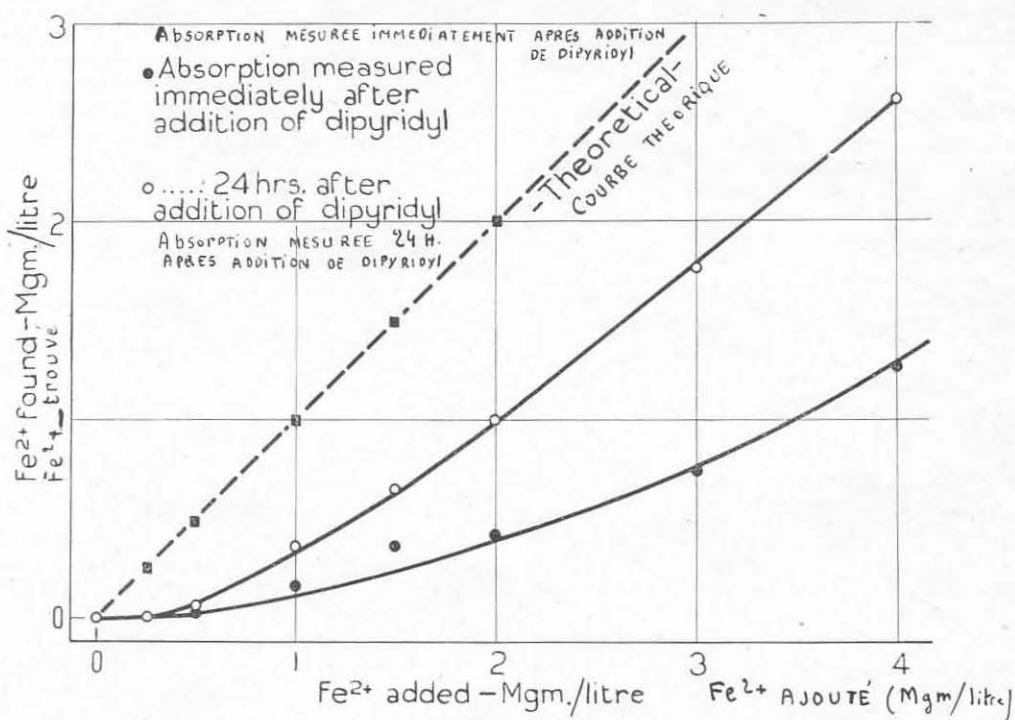


FIGURE 6

cause. On peut le prouver de la manière suivante :

On traite des volumes égaux d'extrait d'aiguilles de pin d'Ecosse par des volumes croissants d'une solution de sulfate ferreux et l'on détermine la quantité apparente de fer ferreux contenue, avec du dipyridyle, de la manière habituelle :

a) immédiatement ;

b) après avoir laissé reposer la préparation 24 heures avant d'y ajouter le dipyridyle ;

c) après avoir laissé reposer la préparation 24 heures avant d'y ajouter le dipyridyle et 24 heures après cette addition (soit en tout 48 heures).

Les résultats sont illustrés par la Figure 6. On retrouve la quantité théorique de Fe^{2+} pour a) ; pour b), on trouve la quantité la plus faible, et pour c), des quantités intermédiaires entre a) et b). Les courbes a) et b) montrent que l'extrait de pin est capable de former des complexes de Fe^{2+} très stables, tandis que la courbe c) indique qu'un équilibre entre le dipyridyle et le « complexe » pin est atteint.

La vitesse de formation d'un complexe stable entre un extrait d'aiguilles de pin à 20 % et une solution de sulfate ferreux contenant 20 mg de Fe par litre, est telle que la réaction est pratiquement achevée en 20 heures.

Aux erreurs d'expérience près, l'aération de l'extrait d'aiguilles de pin pendant environ 30 jours à pH 4,3 et 7,2 n'entraîne aucune diminution du pouvoir réducteur de l'extrait. Il semble donc certain que la réduction du Fe^{3+} doit s'effectuer par l'intermédiaire d'un complexe, puisque si l'extrait était assez actif pour réduire l'ion Fe^{3+} , il serait lui-même facilement oxydé par une exposition à l'air.

L'aération pendant trente jours de l'extrait ferreux obtenu à partir d'une solution d'oxyde ferrique entraîna une perte relativement faible de la quantité de fer total en solution. La quantité de fer ferreux réagissant au dipyridyle était parfaitement appréciable après trente jours à pH 7,6.

La détermination de la quantité de fer et d'aluminium restant en solution pour des valeurs de pH de 6 et de 8 a apporté, en ce qui concerne le fer, une preuve décisive de la présence de complexes stables dans ces conditions. Pour l'aluminium, la preuve est moins décisive ; néanmoins, au pH le plus élevé, la concentration était plus forte que dans un système purement ionique.

Des résultats sensiblement identiques ont été obtenus avec le kauri (*Agathis Australis*) et le rimu (*Dacrydium cupressinum*) de Nouvelle-Zélande, ainsi qu'avec le mélèze, le frêne, le tremble, le chêne, le callun, le hêtre, l'épicéa, le « Sitka spruce » (*Picea sitchensis*) et le pin Huon (*Dacrydium franklinii*) (non publiés).

Les résultats obtenus avec des feuilles de

tremble sont particulièrement intéressants pour l'étude des Grey Wooded Soils du Nord de l'Amérique Centrale. Ces sols, qui se sont formés sous un couvert à prédominance de trembles, diffèrent des podzols ordinaires par le fait qu'ils ne sont habituellement que faiblement acides et présentent assez fréquemment une réaction basique. Malgré une perte importante de sesquioxydes, la saturation de l'horizon A² en bases peut atteindre près de 80 %.

Les feuilles de tremble se sont révélées très actives comme agents de dissolution/réduction de l'oxyde ferrique ; elles diffèrent des autres espèces étudiées par leur activité presque aussi grande, dans des conditions anaérobies, à pH 7,2, qu'à pH 5,1.

En outre, il a été constaté que ces feuilles contenaient des quantités appréciables de composés de calcium solubles dans l'eau, ce qui est sans doute la raison de la forte teneur en base et du pH élevé des sols. Il est ainsi possible d'expliquer les caractéristiques des Grey Wooded Soils en fonction des propriétés des produits du lessivage des feuilles des trembles.

Etant donné ce qui précède, l'opinion de VAN DER SPEK (1953), selon laquelle la mobilisation du fer dans des conditions basiques ne peut se produire que sous l'action de silice colloïdale, ne semble pas justifiée. La théorie suivant laquelle les sesquioxydes du sol sont mobilisés par la silice colloïdale est fondée sur les travaux de REIFENBERG (1947), qui a découvert que l'oxyde ferrique et d'autres sesquioxydes étaient mobilisés lorsqu'ils subissaient une ébullition de courte durée en présence d'une solution colloïdale de silice. L'auteur n'a pas pu répéter avec succès les expériences originales de REIFENBERG sur l'oxyde ferrique. Quelques doutes subsistent donc quant au pouvoir mobilisateur de la silice sur l'oxyde de fer ; néanmoins, on a montré que lorsqu'elle a été transformée en une solution colloïdale sous une influence quelconque, la silice colloïdale pouvait stabiliser les solutions colloïdales d'oxyde de fer d'une façon assez prononcée (DEMOLON et BASTISSE, 1944).

Lors de l'étude de la dissolution de l'oxyde ferrique par des extraits de feuilles de rimu, il a été constaté que, quoique la dissolution progresse rapidement en présence d'air, après une dizaine de jours la courbe de dissolution s'abaisse brusquement à une valeur très faible et pratiquement constante (BLOOMFIELD, 1953). Ce phénomène pourrait être attribué à une simple réoxydation, mais certains détails indiquent que les effets de sorption y jouent un rôle important. S'il en était ainsi, le point d'inflexion de la courbe dépendrait de la quantité d'oxyde ferrique non dissous, et le processus s'accomplirait également en l'absence d'oxygène.

Pour vérifier ces hypothèses, on a étudié

The rate of stable complex formation between a 20 per cent pine needle extract and a solution of ferrous sulphate containing 20 mg. Fe per litre was found to be such that the reaction was virtually complete after 20 hours.

Within experimental error, aeration of the pine needle extract for some 30 days at pH 4.3 and 7.2 was found to cause no decrease in the reducing capacity of the extract. It seems certain, therefore, that reduction of Fe^{3+} must proceed via complex formation, since if the extract were sufficiently active to reduce ionic Fe^{3+} it would itself be readily oxidised on exposure to the air.

Aeration of the ferrous extract obtained by solution of ferric oxide for 30 days caused comparatively slight loss of total iron from solution. The dipyriddy-reactive ferrous iron was quite appreciable after 30 days at pH 7.6.

Determination of the amount of iron and aluminium retained in solution at pH values 6 and 8 in the case of iron provided conclusive evidence for the presence of complexes stable under these conditions. For aluminium the evidence was less conclusive, but nevertheless at the higher pH the concentration was higher than would be expected in a purely ionic system.

Essentially similar results have been obtained with the kauri (*Agathis australis*) and rimu (*Dacrydium cupressinum*) of New Zealand, and larch, ash and aspen, also oak, calluna, beech, Norway and Sitka spruce, and Huon pine (*Dacrydium franklinii*) (unpublished).

The results obtained with aspen leaves are particularly interesting in connection with the Grey Wooded Soils of central N. America. These soils, which are formed under a predominantly aspen cover, differ from normal podzols in that they are commonly only weakly acid and not infrequently alkaline in reaction. Despite extensive losses of sesquioxides, the A_2 horizon may be in the region of 80 per cent base saturated.

Aspen leaf extracts were found to be quite active in causing solution/reduction of ferric oxide; they differed from the other species investigated in being almost as active, under anaerobic conditions, at pH 7.2 as at pH 5.1. Further, the leaves were found to contain appreciable amounts of water-soluble calcium compounds, which presumably are responsible for the high base status and pH of the soils. It is thus possible to explain the characteristics of the Grey Wooded Soils in terms of the properties of aspen leaf leachates.

In view of the foregoing, the opinion of VAN DER SPEK (1953) that mobilization of iron under alkaline conditions only occurs through the agency of colloidal silica does not appear to be justified. The view that soil

sesquioxides are mobilized by colloidal silica is based upon the work of REIFENBERG (1947), who found that ferric oxide, and other sesquioxides, were mobilized when boiled for a short time with a silica sol. Attempts by the writer to repeat REIFENBERG'S original experiments on ferric oxide have not been successful. Although there is thus some doubt concerning the ability of silica to mobilise ferric oxide, it has nevertheless been shown that once it has been converted into sol form by some agency, iron oxide sols may be stabilized to a marked degree by colloidal silica (DEMOLON AND BASTISSE, 1944).

When investigating the solution of ferric oxide by rimu leaf extracts it was found that although solution proceeded rapidly in the presence of air, after some 10 days the solution curve showed an abrupt fall to quite a low and virtually constant value (BLOOM-FIELD, 1953). Although it could be argued that this phenomenon is merely one of reoxidation, there are indications that sorption effects play an important part. If this be the case, the point at which the decrease commences would be dependent upon the amount of ferric oxide left undissolved, and the process would also operate in the absence of oxygen.

In order to test these assumptions, the effect of varying the ratio of ferric oxide to leaf extract was investigated. 0.05, 0.1 and 0.5 g. samples of ferric oxide were each treated with 200 ml. of a 5 per cent aqueous rimu leaf extract, and the concentration of dissolved iron determined periodically. The experiment was carried out under aerobic and anaerobic conditions with the results shown in Figure 7. The solution curves show that as in the aerobic experiment a maximum is obtained in the absence of oxygen, although it occurs later, and the subsequent decrease in concentration is slower than in the aerobic system. The reprecipitation is therefore not fundamentally one of reoxidation, although clearly the process is favoured by oxidising conditions. It can also be seen from the figure that in both cases the greater the amount of residual ferric oxide, the earlier the maxima occurs and the more rapid is the decrease in the concentration of iron in solution, as would be the case were sorption on the undissolved ferric oxide a determining factor.

Direct evidence of the occurrence of sorption was obtained by percolating ferrous-aluminium-leachate solutions down columns of ferric oxide coated sand. After thorough washing of the columns the iron aluminium contents of the effluents were determined; typical results are given in Table 1.

Using a rimu-ferrous solution, which showed marked sorption in the column experiment just described, it was found that when the solution was allowed to reach equilibrium with a small amount of ferric oxide, the net

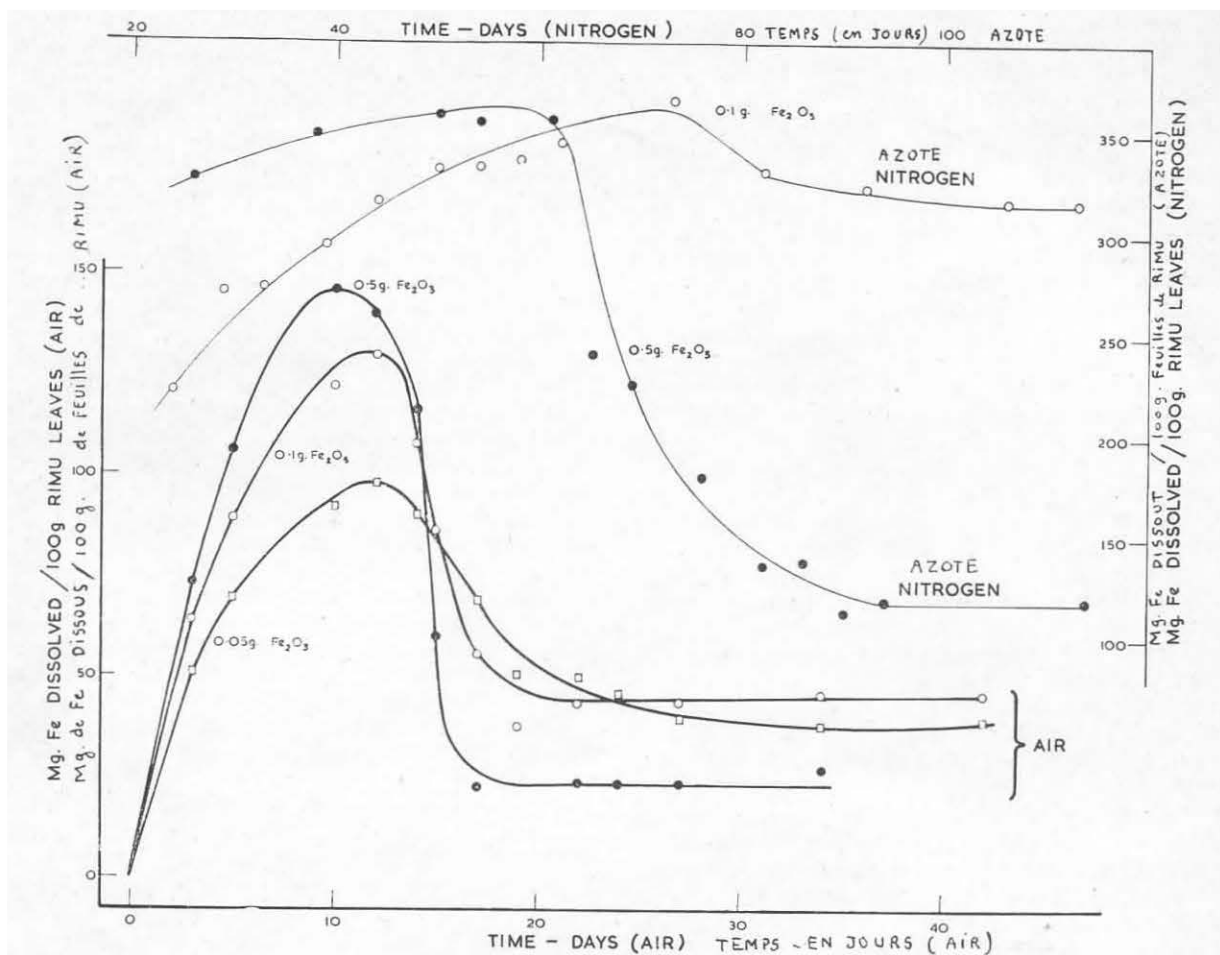


FIGURE 7

l'effet des variations du rapport de la quantité d'oxyde ferrique à l'extrait de feuilles. Des échantillons de 0,05, 0,1 et 0,5 g d'oxyde ferrique ont été traités chacun par 200 ml d'un extrait aqueux de feuilles de rimu à 5 %, et la concentration du fer dissous mesurée à intervalles réguliers. L'expérience a été effectuée dans des conditions aérobies et anaérobies ; les résultats sont représentés sur la Figure 7.

La figure fait apparaître qu'en l'absence d'oxygène, comme dans les conditions aérobies, les courbes de dissolution passent par un point maximum ; toutefois, ce point est atteint plus tard et la baisse de concentration subséquente est plus lente que dans les conditions aérobies. La reprécipitation n'est donc pas due essentiellement à une réoxydation, bien que des conditions d'oxydation favorisent manifestement le processus. La figure montre également que, dans les deux cas, plus la quantité d'oxyde ferrique résiduel est grande, plus le point maximum est atteint rapidement et plus la baisse de concentration du fer en solution est rapide, comme cela serait le cas si la sorption sur l'oxyde

ferrique non dissous était un facteur déterminant.

On a pu obtenir une preuve directe de l'existence d'une sorption en faisant percoler des solutions de produits de lessivage contenant du fer ferreux et de l'aluminium à travers des colonnes de sable enrobé d'oxyde ferrique. Après lessivage complet des colonnes, on a déterminé la teneur en fer-aluminium des effluents ; les résultats caractéristiques en sont indiqués sur le tableau I (voir texte anglais, p. 15).

Avec une solution ferreuse de rimu qui a présenté une sorption marquée dans l'expérience précitée, il a été constaté que lorsqu'on laissait la solution atteindre un état d'équilibre en présence d'une petite quantité d'oxyde ferrique, le résultat final en était une dissolution relativement importante de l'oxyde.

L'explication la plus vraisemblable de ces résultats contradictoires semble être le fait que la sorption des composés ferro-organiques sur l'oxyde ferrique entraîne la formation d'une pellicule relativement inerte à la surface des particules d'oxyde qui empêche toute

result was a relatively extensive solution of the oxide.

The most probable explanation of these conflicting results seems to be that sorption of ferrous-organic compounds on ferric oxide results in the formation of a relatively inert layer on the surfaces of the oxide particles which inhibits further solution. In the equi-

librium experiments, in which the solution came in contact with unprotected ferric oxide, rapid solution once more took place. On the other hand, in the column experiments where unprotected ferric oxide was, in effect, continuously provided, the iron mobilizing capacity of the solution was eventually sufficiently diminished for a net sorption effect to become apparent.

TABLE I
Sorption on ferric oxide columns
Sorption sur des colonnes d'oxyde ferrique

	Rimu Rimu		Scots Pine Pin d'Ecosse		Larch Mélèze		Aspen Tremble		Ash Frêne	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
Quantité ajoutée (mg) { Mg. added}	64	53	18	66	19	13	29	39	53	52
Pourcentage fixé Percent sorbed}	0,200	0,117	0,083	0,003	0,198	0,038	0,105	0,028	0,045	0,030

If this reasoning be correct, it follows that as the rimu-ferrous solution percolates down a column of ferric oxide, a net solution of the oxide would result in the top layers, while lower down, as in a podzol, a net sorption, i. e. deposition, of dissolved iron would occur.

This supposition was tested by treating a rimu-ferrous solution successively with ferric oxide, the ratio of solution to ferric oxide being the same in each treatment. The procedure is thus equivalent to a column experiment in which sampling the effluent at equal depth increments does not affect the volume of solution passing through successive layers of the column. Determination of the iron content of the solution after each treatment gave the results shown in Figure 8. It is clear that this curve corresponds to the removal and deposition of iron down a podzolized profile.

Confirmatory evidence for the inhibition of solution by sorbed material was obtained by adding a relatively large excess of ferric oxide to leachate-oxide mixtures which had been allowed to react until the solution curves had flattened out. The experiments were carried out under nitrogen, care being taken to exclude air when introducing the additional ferric oxide. Figure 9 shows that when treated in this way, both rimu and kauri give solution curves showing a small initial fall in the concentration of dissolved iron, which is quickly followed by a period of rapid solution. With rimu this phase lasts only for a few days before giving place to a rapid decrease. The sequence of events is thus in keeping with the

proposed mechanism of solution reduction-sorption.

It seems probable that the difference between the curves for rimu and kauri in Figure 9 may provide an explanation for the discrepancy which exists between the results of these laboratory studies and the field evidence. As may be seen from Figure 9, under comparable conditions the rimu leaf extract gives a greater net solution effect than does a kauri extract, although under natural conditions the kauri is the more active podzol former. However, comparison of the curves sug-

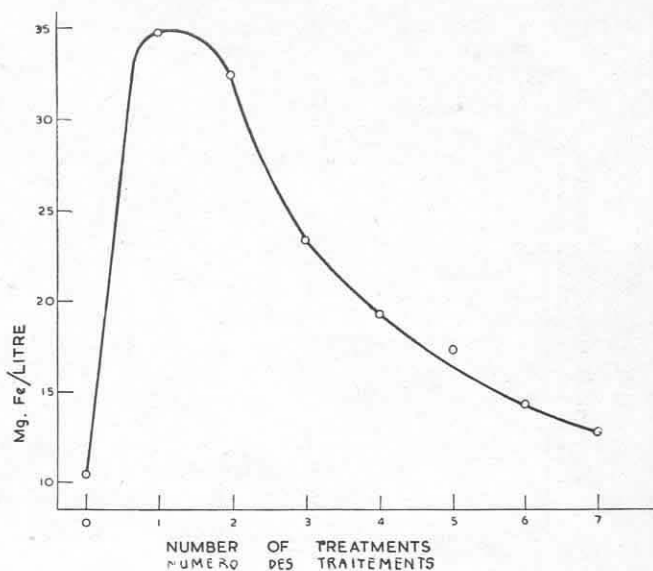


FIGURE 8

dissolution ultérieure. Dans les expériences d'équilibre, où la solution vient au contact d'oxyde ferrique non protégé, c'est encore une fois une dissolution rapide qui est intervenue. Par contre, dans les expériences effectuées avec les colonnes où de l'oxyde ferrique non protégé était en fait fourni continuellement, le pouvoir mobilisateur de la solution sur le fer était en fin de compte suffisamment amoindri pour permettre l'apparition d'un net effet de sorption.

Si ce raisonnement est correct, il s'ensuit que pendant la percolation de la solution ferreuse de rimu dans la colonne d'oxyde ferrique, une nette dissolution de l'oxyde doit se produire dans les couches supérieures de la colonne, tandis qu'aux niveaux inférieurs, de même que dans un podzol, il se produit une nette sorption, c'est-à-dire un dépôt de fer dissous.

Cette hypothèse a été vérifiée par traitements successifs d'une solution ferreuse de rimu par de l'oxyde de fer, le rapport de la solution à l'oxyde de fer restant le même au cours de chaque traitement. Ce procédé équivalait alors à une expérience sur colonnes dans laquelle le prélèvement d'échantillons de l'effluent à des profondeurs croissant régulièrement n'affecte pas le volume de la solution qui traverse les couches successives de la colonne. La détermination de la teneur en fer de la solution après chaque traitement donne les résultats indiqués à la Figure 8. Il est clair que cette courbe correspond à l'élimination et au dépôt de fer au bas d'un profil podzolisé.

On peut obtenir une preuve confirmant l'inhibition de la solution par les éléments adsorbés en ajoutant un assez grand excès d'oxyde ferrique aux mélanges percolat-oxyde qu'on a laissé réagir jusqu'à ce que

les courbes de dissolution s'aplatissent. Les expériences ont été effectuées sous une atmosphère d'azote, toute introduction d'air étant soigneusement évitée lors de l'addition d'oxyde ferrique complémentaire. La Figure 9 montre que lorsqu'ils sont traités de cette manière, le Rimu et le Kauri donnent tous deux des courbes de dissolution qui indiquent une faible baisse initiale de la concentration du fer dissous, rapidement suivie d'une période de dissolution rapide. Avec le rimu, cette phase ne dure que quelques jours et précède une diminution rapide. La succession des phénomènes correspond donc au mécanisme de dissolution/réduction/sorption, suivant l'explication qui en a été proposée.

Il semble probable que la différence entre les courbes obtenues pour le rimu et le kauri à la Figure 9 peut fournir une explication de l'écart qui existe entre les résultats de ces études de laboratoire et ce qui se passe sur le terrain. Comme le montre la Figure 9, dans des conditions identiques, l'extrait de feuilles de rimu produit un effet net de dissolution plus grand que l'extrait de kauri, bien que, dans les conditions naturelles, le kauri soit l'agent le plus actif de formation de podzol. Toutefois, la comparaison des courbes suggère que la sorption obtenue à partir de la solution de rimu est plus importante qu'à partir de la solution de kauri; aussi l'effet total de lessivage peut-il être plus

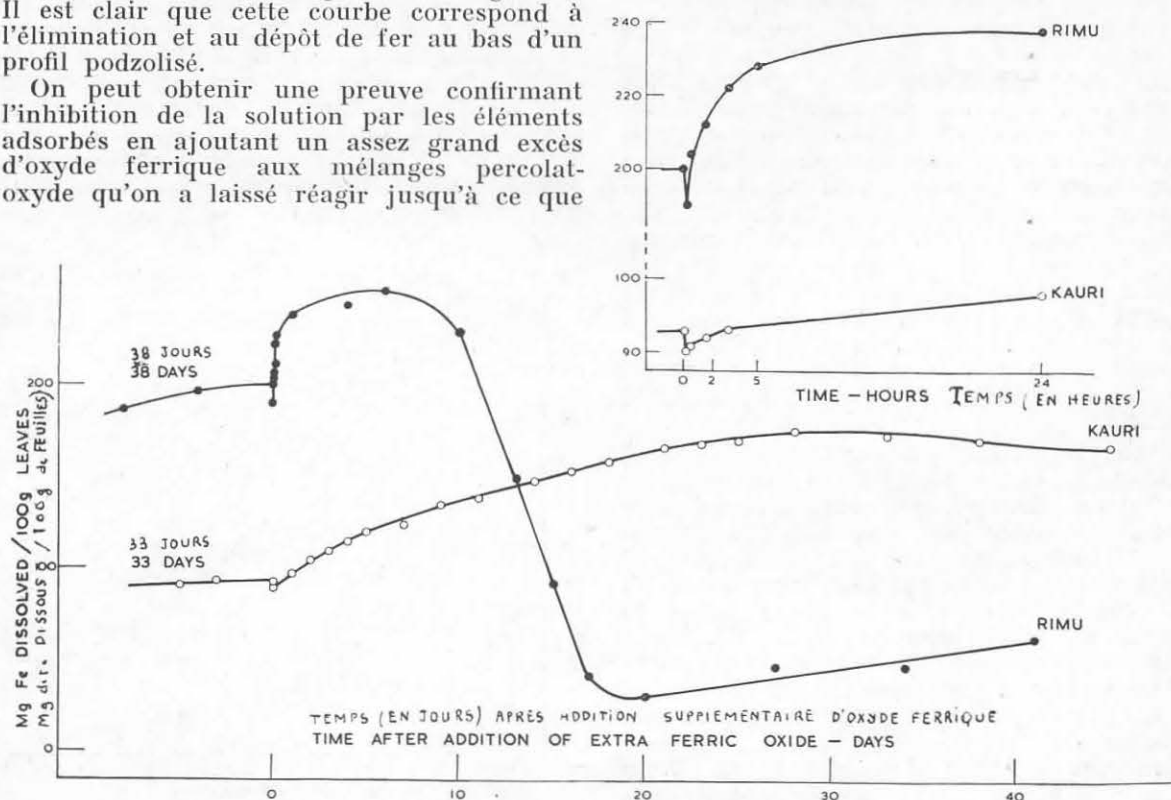


FIGURE 9

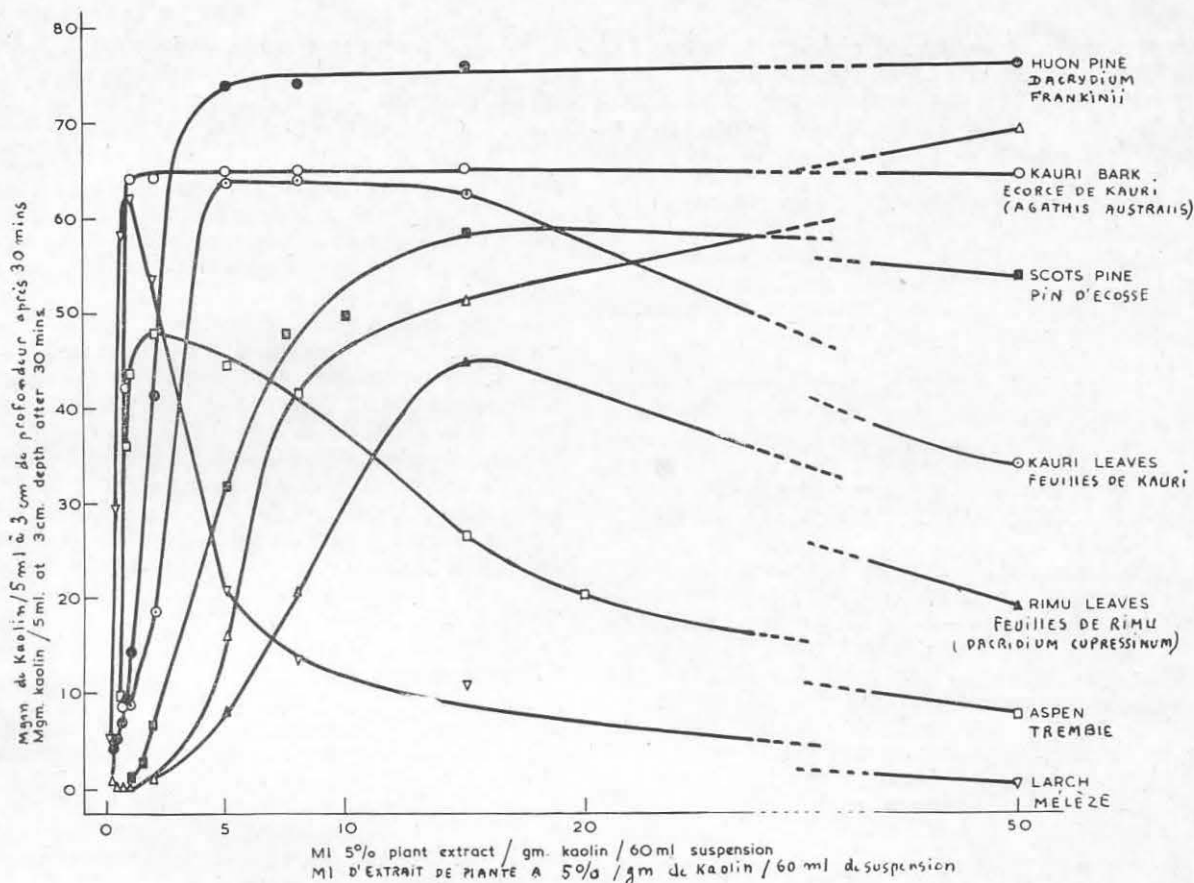


FIGURE 10

gests that sorption is more extensive from the rimu than from the kauri solution; thus the net leaching effect may be greater with kauri than with rimu. On the basis of similar experiments, and of the results of sorption measurements for several species at various pH values, it is possible to propose a similar explanation for the fact that in the laboratory such normally non-podzolizing species as ash and beech show appreciable sesquioxide mobilizing properties.

Thus far no account has been taken of the possibility that sesquioxides may be translocated as coatings on clay particles. That clay does migrate under certain circumstances is shown by the occurrence of clay B horizons in certain soils, notably the Grey Wooded and Grey Brown Podzolic Soils (LEAHEY, 1952; MITCHELL and RIECKEN, 1937).

It has been found that leaf leachates exert a marked deflocculating effect on kaolin suspension (BLOOMFIELD, 1953). In general the deflocculating action exhibited at low concentrations of the extracts rises to a maximum and then gives place to a flocculation at higher concentrations. Typical curves are given in Figure 10. The study of this phenomenon has not, as yet, been carried very far, but at present it seems that whereas the ini-

tial deflocculation is not reversible, the subsequent reflocculation is so, since kaolin which has been flocculated by repeated treatment with, e. g. a larch needle extract, is readily deflocculated on washing with water.

After addition of an aspen leaf extract, deflocculation of a kaolin suspension commenced at about pH 4, whereas the untreated suspension remained flocculated until the pH was raised to c. 8.5.

As might be expected, the molecular species responsible for these effects appear to be those of larger molecular weight, since dialysis of the extracts has no appreciable effect on their properties in this respect.

Comparison of the deflocculating properties of kauri and rimu leaf extracts showed that weight for weight of air dry leaves, kauri is considerably more active than rimu. This factor could well be a contributory cause of the greater podzolizing properties of the kauri.

Preliminary experiments indicate that montmorillonite behaves similarly, but in this case the process is complicated by the inorganic cations present in the extracts. This is particularly noticeable with aspen and ash leaves, the water extracts of which contain relatively high concentrations of calcium.

important avec le kauri qu'avec le rimu. A la lumière d'expériences semblables et des résultats fournis par des mesures de sorption pour diverses espèces à différentes valeurs du pH, il est possible de proposer une explication analogue pour le fait qu'en laboratoire, des espèces qui ne sont pas normalement des agents de podzolisation, tels que le frêne et le hêtre, présentent des propriétés mobilisatrices appréciables vis-à-vis des sesquioxydes.

Jusqu'ici, il n'a pas été tenu compte de la possibilité pour les sesquioxydes d'être déplacés sous forme de revêtement sur les particules d'argile. Le fait que l'argile peut migrer dans certaines conditions est mis en évidence par la formation d'horizons B d'argile dans certains sols, notamment des sols podzoliques, les Grey Wooded et Grey Brown Podzolics Soils (LEAKEY, 1952 ; MITCHELL et RIECKEN, 1937).

Il a été constaté que les lessivages de feuilles exercent une action défloculante marquée sur les suspensions de Kaolin (BLOOMFIELD, 1953). En général, l'action défloculante qui se manifeste pour les faibles concentrations des extraits croît jusqu'à un maximum, puis fait place à une floculation à de plus hautes concentrations. Des courbes caractéristiques sont données sur la Figure 10. Jusqu'ici, l'étude de ce phénomène n'a pas été poussée très loin, mais il semble actuellement que si la défloculation initiale n'est pas réversible, la refloculation subséquente

est réversible puisque le kaolin qui a été floculé par traitement répété au moyen d'un extrait d'aiguilles de mélèze, par exemple, est facilement défloculé par lavage à l'eau.

Après addition d'un extrait de feuilles de trembles, la défloculation d'une suspension de kaolin commence à se produire à pH 4, tandis que la suspension non traitée reste floculée jusqu'à ce que le pH soit élevé à environ 8,5.

Comme c'était prévisible, les « espèces moléculaires » responsables de ces effets se trouvent être celles qui possèdent le plus haut poids moléculaire puisque la dialyse des extraits n'a, à cet égard, aucune action appréciable sur leurs propriétés.

La comparaison des propriétés défloculantes des extraits de feuilles de kauri et de rimu a montré que, à poids égal de feuilles séchées à l'air, le kauri est beaucoup plus actif que le rimu, ce qui est très vraisemblablement un élément qui contribue aux propriétés podzoliques plus marquées du kauri.

Les expériences préliminaires indiquent un comportement analogue de la montmorillonite, mais, dans ce cas, le processus se complique du fait de la présence de cations inorganiques dans les extraits. Ceci est particulièrement remarquable pour les feuilles de tremble et de frêne, dont les extraits aqueux contiennent des concentrations relativement élevées de calcium.

Discussion

L'ANALOGIE des résultats obtenus dans les expériences de fermentation et de lessivage est assez nette pour suggérer que, du point de vue strictement chimique, les mêmes processus interviennent dans la formation des gleys aussi bien que dans la formation des podzols.

D'après WILDE (1953), le terme podzol devait, à l'origine, « désigner les sols d'humus brut appauvris en sesquioxydes, qui se trouvent dans les régions boréales et qui se caractérisent par la couleur gris cendré de leurs horizons éluviaux. »

Une réaction acide étant également caractéristique de ces sols, la formation de podzol a été assez naturellement attribuée conjointement à ces deux facteurs, l'humus brut et un pH bas. Toutefois, au fur et à mesure des progrès effectués dans l'étude du sol, cette opinion est devenue moins justifiée, puisque, par exemple, les Sols Grey Wooded ont une réaction fréquemment alcaline ; en outre, on a fait la description de nombreux sols qui sont de nature podzolique et qui, cependant, ne possèdent pas d'horizon A₀.

« En Australie, l'existence de l'horizon A₀ n'a pas été constatée. Il est certainement ab-

sent partout, sauf dans la zone de la rainforest ; il se peut que cet horizon existe là, mais, jusqu'ici, aucune description de podzols ni de sols podzoliques n'indique sa présence. » (STEPHENS, 1950.) (*)

La difficulté qui se présente ainsi est résolue si la mobilisation des sesquioxydes est attribuée aux constituants les plus transitoires des débris végétaux, plutôt qu'aux résidus humiques persistants.

Les travaux de SCHNITZER et DE LONG apportent une justification à cette opinion.

A cet égard, on a montré que bien que des conditions acides favorisent ce processus, un pH bas n'est pas essentiel à la mise en solution des sesquioxydes. Il est probable, puisque l'effet de dissolution est accru par des conditions anaérobies, que l'horizon A₀ favo-

(*) L'inclusion de ces sols Australiens dans le groupe podzolique a fait l'objet d'une certaine controverse (Wilde 1953), à laquelle l'auteur ne désire pas participer. Toutefois, les caractéristiques morphologiques semblent de nature à justifier l'hypothèse selon laquelle des processus essentiellement analogues interviennent dans la formation des sols dont la gamme s'étend du podzol Russe original aux Grey Wooded et aux sols podzoliques Australiens.

Discussion

THE similarity between the results of the fermentatoin and leachate experiments is sufficiently great as to suggest that from a strictly chemical point of view, the same processes are involved in both gley and podzol formation.

According to WILDE (1953), the term podzol originally «..... was meant to designate sesquioxide-impoverished raw humus soils found in boreal regions and characterised by the ashy-grey colour of their eluvial horizons». As an acid reaction is also characteristic of these soils, not unnaturally podzol formation was ascribed jointly to these two factors i. e. raw humus and low pH. However, as the study of the soil has progressed the justification for this view has disappeared, since, for example the Grey Wooded Soils are frequently alkaline in reaction, and numerous soils have been described which, although podzolic, do not possess an A₀ horizon. «In Australia (the A₀) has not been recorded under natural conditions. It is certainly absent in all but the rain-forest area; it may occur there, but no published descriptions of podzols and podzolic soils indicate its presence». (STEPHENS 1950) (*).

The difficulty which thus arises is resolved if the more transitory constituents of the plant debris, rather than the persistent humous residues, are considered responsible for the mobilization of sesquioxides. The work of SCHNITZER and DELONG provides justification for this view.

On this basis, it has been shown that although the process is favoured by acid conditions, a low pH is not essential for solution of sesquioxides. Presumably, since the solution effect is enhanced by anaerobic conditions, the A₀ horizon would favour mobilization in so far as it would hinder diffusion of air into the soil. An additional effect in promoting podzolization would be the tendency of the organic layer to retain moisture.

(*) The inclusion of these Australian soils in the podzolic group has been the subject of some controversy (Wilde, 1953), into which the writer has no wish to enter. However, the morphological features appear to be such as to justify the assumption that essentially the same formative processes are involved over the range of soils from the original Russian podzol to the Grey Wooded and the Australian podzolic soils.

On the basis of RODE's work, RUSSELL (p. 521) has commented on the probability that only a part of the iron and aluminium removed from the A layers is deposited in the B horizon. The results which have been obtained in sorption experiments with iron-aluminium leachate solutions suggest that this is indeed the case.

It is difficult to reconcile the comparatively extensive solution effects of, for example, ash leaf extracts, with the absence of podzol development under ash trees. The soluble calcium of the leaves presumably tends to maintain the pH of the soil at a reasonably high level, and this would tend to limit solution of sesquioxides, since the activity of the ash extract is decreased at high pH values. Nevertheless, it must be admitted that on the basis of the laboratory results one would expect the ash to be a fairly effective podzol former. One is thus led to postulate that in such cases a cycle of mobilization and immobilization exists which results in no net translocation of the oxides. It is suggested that in addition to the action of earthworms, which are normally absent from podzolized soils, the greater extent of sorption of e. g. ash leaf leachate-iron and aluminium compounds on soil colloids is at least one of the factors responsible for the non-podzolizing properties of this species. It is significant that under what are no doubt unusual conditions, oak and beech are known to give rise to podzolization. Both these species show solution-reduction effects with ferric oxide in the laboratory.

As described earlier, the oxidation of ionic ferrous iron is facilitated by sorption on ferric oxide. If the case of oxidation is similarly effected by sorption, reoxidation of the sorbed organic complex under partially aerobic conditions becomes a possibility.

In discussing the soil chemistry of iron and aluminium, the question of laterization naturally arises. The rapid assimilation of plant debris in the tropics might be considered an objection to the application of the foregoing results to this process. However, both d'HOORE (1949) and DU PREEZ (1949) consider that the formation of laterite is closely bound with the fate of the organic matter.

References

(See page 20)

risera la mobilisation dans la mesure où il empêchera la diffusion de l'air dans le sol. La tendance de la couche organique à retenir l'humidité serait un facteur additionnel de podzolisation.

En parlant des travaux de RODE, RUSSEL (p. 521) a commenté le fait qu'il était probable qu'une partie seulement du fer et de l'aluminium était déplacée des couches A pour se déposer dans l'horizon B. Les résultats obtenus au cours d'expériences de sorption avec des percolats de solutions de fer-aluminium suggèrent qu'il en est bien ainsi.

Il est difficile de concilier les effets de dissolution relativement importants des extraits de feuilles de frêne, par exemple, avec l'absence de formation de podzols sous les forêts de frênes.

Il est vraisemblable que le calcium soluble des feuilles tend à maintenir le pH du sol à un niveau assez élevé, ce qui aurait pour effet de limiter la mise en solution des sesquioxides, puisque l'activité de l'extrait de frêne décroît aux valeurs élevées du pH. Néanmoins, il faut bien admettre que les résultats obtenus au laboratoire auraient donné à penser que le frêne était un facteur de formation de podzol assez efficace. On est ainsi conduit à postuler qu'en pareil cas il existe un cycle de mobilisation et de fixation dont il ne résulte pas un net déplacement des oxydes.

Il se peut qu'en plus de l'action des vers de terre, normalement absents des sols podzolisés, la sorption plus importante des complexes percolats de feuilles de frêne, fer et aluminium sur les colloïdes du sol constitue pour le moins l'un des facteurs qui déterminent les propriétés non podzoliques de cette espèce. Il est significatif que, dans des conditions indubitablement inhabituelles, le chêne et le hêtre donnent lieu à une podzolisation. Ces deux espèces présentent des propriétés solubilisantes/réductrices sur l'oxyde de fer en laboratoire.

Comme décrit ci-dessus, l'oxydation du fer ferreux ionique est facilitée par sa sorption sur l'oxyde ferrique. Si la facilité de l'oxydation est de même affectée par la sorption, la réoxydation du complexe organique adsorbé dans des conditions partiellement anaérobies devient possible.

La question de la latéritisation se pose naturellement dans l'étude chimique du fer et de l'aluminium du sol. L'assimilation rapide des débris de plantes sous les tropiques pourrait être une objection à l'application des résultats précédents à ce processus. Cependant, D'HOORE (1949) et DU PREIZ (1949) considèrent tous deux que la formation de la latérite est étroitement liée à l'évolution de la matière organique.

Références

- ALLISON L. E. and SCARSETH G. D. (1942). — J. Amer. Soc. Agron., 34, 616.
- BÉTRÉMIEUX R. (1951). — Ann. Agro. 193.
- BLOOMFIELD C. (1949). — J. Soil Sci., 1, 205.
- (1951). — *ibid*, 2, 196.
- (1952). — *Nature*, 170, 540.
- (1953). — *ibid*, 4, 5, 17.
- (1953). — *Nature*, 172, 958.
- (1954). — J. Soil Sci., 5, 39, 46, 50.
- BROMFIELD S. M. (1954). — J. Soil Sci., 5, 129.
- DEMOLON A. and BASTISSE E. M. (1944). — Ann. Agro. 14, 265.
- DU PREEZ, J. W. (1949). — Bull. Agri. Congo Belge, 40, 53.
- GALLAGHER P. H. (1942). — Proc. Roy. Irish Acad. 48, B, 213.
- HALVORSON H. O. and STARKEY R. L. (1927). — Soil Sci. 24, 381.
- D'HOORE J. (1949). — Bull. Agri. Congo Belge, 40, 66.
- JONES H. T. and WILLCOX J. S. (1929). — J. Soc. Chem. Indust. 48 T, 304.
- KERESZTENY B. (1953). — Agrokemia es Talajtan 2, 185.
- (Translation by Imperial Bureau.)
- LEAHEY A. (1932). — Sci. Agric. 13, 7.
- MITCHELL, J. and RIECKEN F. F. (1937). — Sci. Agric., 18, 109.
- NYGARD I. J., Mc MILLAR, P. R. and HOLE F. D. (1952). — Soil Science Proc. 16, 123.
- PAUL H. and DE LONG W. A. (1949). — Sci. Agric., 29, 137.
- REIFENBERG A. (1947). — « The soils of Palestine » 2nd Ed.
- ROBERTS J. L. (1947). — Soil Sci., 63, 135.
- ROBINSON W. O. (1930). — Soil Sci., 30, 197.
- RUSSELL E. W. (1950). — « Soil Conditions and Plant Growth », Eighth Ed.
- SCHNITZER M. and DE LONG W. A. (1952). — Sci. Agric. 32, 680.
- SPEK J. VAN DER (1953). — Landbouwk. Tijdschr. 65, 185.
- (Translation by Imperial Bureau.)
- STEPHENS C. G. (1950). — J. Soil Sci., 1, 123.
- WILDE S. A. (1953). — Soil Sci., 4, 1.
- WILLIAMS B. H. and BOWSER W. E. (1952). — Soil Sci. Proc. 16, 130.